

# 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiAl}$ 共同强化的铁基 ODS 合金的 铝热合成研究\*

崔 跃 席文君 王 星 李树杰

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

**摘 要** 采用铝热合成法制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiAl}$  共同增强的铁基氧化物弥散强化(oxide dispersion strengthened, ODS)合金, 研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子的大小、分布和运动行为. 研究表明, 添加  $\text{TiO}_2$  凝胶可以形成大小约为 10 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子, 这些  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子由于界面能的作用全部与  $\text{NiAl}$  相结合. 当添加  $\text{TiO}_2$  凝胶的质量分数达到 1.24% 时, 合金的拉伸强度达到最大值 849 MPa, 并保持 13% 的延伸率.

**关键词** 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 界面能, 拉伸性能, 氧化物弥散强化合金

中图法分类号 TG148

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2015)07-0791-08

## $\text{Al}_2\text{O}_3$ NANOPARTICLE AND $\text{NiAl}$ REINFORCED Fe-BASED ODS ALLOYS SYNTHESIZED BY THERMITE REACTION

CUI Yue, XI Wenjun, WANG Xing, LI Shujie

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191

Correspondent: XI Wenjun, professor; Tel: (010)82338190, E-mail: xiwj@buaa.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51472015)

Manuscript received 2014-08-29, in revised form 2014-11-21

**ABSTRACT** Fe-based oxide dispersion strengthened (ODS) alloys are widely used in advanced aircrafts and gas turbine engines due to their good high temperature strength, creep properties and hot-corrosion resistance. Traditionally, ODS alloys are prepared by internal oxidation and mechanical alloying. However, internal oxidation cannot be applied to multi-component alloys. It is difficult to guarantee other elements from being oxidized. On the other hand, the use of mechanical alloying will bring in impurities in the process of ball milling which will compromise the purification of alloy particles surface. In this work,  $\text{TiO}_2$  xerogel prepared by using sol-gel method was added to the thermite powder mixture and the mixture was then ignited by using a tungsten filament. It solidified rapidly after the molten metal flowed into the bottom of the graphite mold because of the gravity field. It was found that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiAl}$  were formed in situ in the molten metal. Therefore,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles and  $\text{NiAl}$  reinforced Fe-based ODS alloy could be prepared by using this method. The phase composition and morphology of the Fe-based ODS alloy were investigated by using the combination of OM, SEM, TEM, XRD. The size of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles and the influence of Brownian motion and interface energy on the distribution and movement of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles were investigated. The mechanical properties of the Fe-based ODS alloy with different contents of  $\text{TiO}_2$  xerogel was investigated by using mechanical properties testing machine. The experimental results show that the Fe-based ODS alloy consists of ferrite  $\alpha$ -FeNiCrAl,  $\text{NiAl}$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles. The diameter of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles is approximately 10 nm. Both Brownian motion and interface energy affect the motion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles

\* 国家自然科学基金资助项目 51472015

收到初稿日期: 2014-08-29, 收到修改稿日期: 2014-11-21

作者简介: 崔 跃, 女, 1988 年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00479

during the solidification, however, interface energy is dominant. The interface energy between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles and NiAl is lower than that of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and ferrite  $\alpha\text{-FeNiCrAl}$ . Therefore, nearly all the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles are connected with the NiAl phase. Higher  $\text{TiO}_2$  xerogel additions increase the tensile strength and elongation of the Fe-based ODS alloy. When the content of  $\text{TiO}_2$  xerogel is 1.24%, the tensile strength of the Fe-based ODS alloy attains 849 MPa and the elongation is 13%. Continuing adding the  $\text{TiO}_2$  xerogel results in the release of large quantities of gas which produces holes in the Fe-based ODS alloy and these holes decrease the mechanical properties of the alloy.

**KEY WORDS**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticle, interfacial energy, tensile property, oxide dispersion strengthened alloy

Fe-Cr-Al合金具有优良的抗氧化性能,作为热电材料可以在900℃以上长时间使用,但其高温力学性能差,目前还不能应用在高温结构材料上.如果能在耐热的Fe-Cr-Al合金中引入一种高温稳定的共格强化相,将有可能大幅度提高铁基合金的高温力学性能.在20世纪70年代, Pickering<sup>[1]</sup>在铁素体不锈钢中添加Ni和Al合金元素,利用时效工艺成功开发了NiAl相共格强化的17-7PH铁素体不锈钢.此后,研究人员对NiAl相的长大动力学规律、相应材料的力学性能都进行了较详细的研究. Taillard和Pineau<sup>[2]</sup>研究了NiAl相在铁素体中的长大动力学规律和铁素体合金的力学性能. Zhu等<sup>[3]</sup>研究了FeNi-CrAl合金的高温蠕变性能.但是,利用时效工艺得到的NiAl相强化不锈钢有一些不足之处.首先,时效工艺得到的NiAl相体积分数低,一般都在10%以下,强化效果很难与高温镍基合金中的 $\gamma'$ 相比;其次,高温使用过程中NiAl相容易粗化,体积分数降低,失去共格强化效果<sup>[3]</sup>.因此,提高NiAl相的体积分数、防止NiAl相长大或降低其长大速率是提高NiAl相强化铁基合金高温力学性能的关键.

氧化物弥散强化是现阶段提高材料高温性能的最有效的方法之一.传统的氧化物弥散强化工艺通常采用内氧化法<sup>[4]</sup>和机械合金化<sup>[5-7]</sup>等方法.内氧化法是利用合金中含量较少且对氧具有很强亲和力的合金元素与氧反应,生成氧化物质点作为弥散强化相.此方法对于某些特殊金属或成分简单的合金可行,但对于大多数合金来说存在问题,这是由于很难保证其它合金元素不被氧化.另外,弥散相尺寸较大,氧化的程度也很难控制.机械合金化(MA)是目前应用最广泛的方法,采用雾化预合金粉与细小氧化物颗粒在保护气体环境中进行高能球磨,但是MA法在高能球磨过程中含氧量不易控制,且容易引入杂质.

本课题组前期研究工作<sup>[8]</sup>发现,利用铝热反应代替传统的机械合金化工艺在制备纳米氧化物强化的铁基合金方面有独特优势.向多元铝热剂

$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{NiO}+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{CrO}_3+\text{Al}$ 中添加 $\text{TiO}_2$ 凝胶,在反应形成的Fe合金熔体中能原位形成高体积分数的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒.纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒往往与NiAl等金属间化合物共生.研究<sup>[9-11]</sup>还发现,通过设计多元铝热剂的成分,反应产物中能生成高体积分数(大于50%)的NiAl金属间化合物.而且NiAl相的形态随铝热剂中Al含量的变化而改变,在Al含量适当时, NiAl相能与铁素体基体呈相间的编织状形态出现.因此可以利用铝热反应原位合成出NiAl和纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒共同强化的、具有编织状组织的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeNiCrAl-NiAl}$ 铁基氧化物弥散强化合金.更重要的是,原位反应形成的纳米尺度的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒,将会有效阻止NiAl相的长大和粗化,使NiAl相的共格强化作用保持到更高温度,进一步提高铁基氧化物弥散(ODS)合金的高温强度和高温抗蠕变性能.

本工作利用铝热反应原位合成NiAl和纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒共同强化的、具有编织状组织的铁基ODS合金. $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NiAl和金属基体都由化学反应原位生成.通过对凝固过程中纳米粒子运动的Brownian运动以及界面能进行计算,综合分析了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒在调幅分解过程中如何在液相中移动并择优分布在NiAl相中的问题,研究了添加不同含量 $\text{TiO}_2$ 凝胶与产生 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的关系和样品的力学性能,寻找到最优的添加量,为制备性能优良的复合材料打下基础.

## 1 实验方法

采用铝热反应快速凝固工艺制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和NiAl共同强化的铁基ODS合金.铝热剂原料主要有 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Al粉末和不同含量的溶胶—凝胶法制备的 $\text{TiO}_2$ 干凝胶粉末,铝热剂成分如表1所示.

铝热剂经研磨混合均匀后装入底部开孔的石墨坩埚中,底部的孔用Al箔封住.将石墨坩埚放入烘箱中,在120℃下烘干2h.将石墨坩埚取出,置于Cu模具上,将W丝通电点燃铝热剂.实验装置示意图如图1所示.

表 1 实验用铝热剂的化学成分  
Table 1 Chemical composition of experimental thermite

(mass fraction / %)					
Content of $\text{TiO}_2$ / %	Al	NiO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CrO}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
0	29.03	12.77	34.38	14.62	9.19
0.87	28.78	12.66	34.08	14.50	9.11
1.24	28.69	12.63	33.96	14.44	9.08
1.98	28.45	12.51	33.70	14.33	9.03

采用 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对制备的铁基 ODS 合金进行相组成分析, 采用 Cu 靶, 加速电压 40 kV, 电流强度 40 mA, 扫描速率  $6^\circ/\text{min}$ . 用 BX51M 金相显微镜(OM)和 JSM-6010LA 扫描电子显微镜(SEM)观察显微组织. 用 JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)观察复合材料的显微组织, 透射电镜加速电压为 200 kV, 分辨率为 0.2 nm; 透射样品的制备采用离子减薄的方法, 使用 GL-696F 离子减薄仪. 用 SANS5100 万能试验机测试复合材料的拉伸性能, 拉伸试样如图 2 所示. 将样品拉伸部位贴上型号为 BX120-2AA 的应变片(电阻为  $119.9\ \Omega$ , 灵敏系数  $2.08\%\pm 1\%$ ), 连接型号为 JC-4A 智能静态应变仪来记录弹性应变部分的变形. 将应变仪测得曲线与拉伸试验机测得曲线进行拟合, 得到较为准确的应力-应变曲线. 每种试样取 3 个样品测量拉伸强度, 取其平均值作为测量结果.

2 实验结果与讨论

2.1 微观结构

图 3 为用不同  $\text{TiO}_2$  凝胶含量的铝热剂反应合成得到的 ODS 合金的 OM 像. 由图 3a 可见, 无凝胶添加时合金的组织由等轴晶组成, 等轴晶直径从几十微米到  $100\ \mu\text{m}$  之间变化. 当添加  $0.87\%\text{TiO}_2$  凝胶时, 合金的组织仍由等轴晶组成(图 3b), 与未添加凝胶的样品相比, 等轴晶尺寸变小, 均在  $30\sim 40\ \mu\text{m}$  之间. 当添加  $1.24\%\text{TiO}_2$  凝胶时, 合金由细小的树枝晶组成, 枝晶尺寸小于  $10\ \mu\text{m}$  (图 3c). 当添加  $1.98\%\text{TiO}_2$  凝胶时, 树枝晶的尺寸变大, 样品中缺陷增多并出现微米级的黑色颗粒(图 3d).

图 4 为添加  $0.87\%\text{TiO}_2$  凝胶制备的 ODS 合金的 XRD 谱. 由图可见, 合金主要由 bcc 结构的铁素体  $\alpha\text{-FeNiCrAl}$  和  $\text{NiAl}$  2 相组成.  $\text{NiAl}$  金属间化合物晶格常数为  $0.286\ \text{nm}$ , 与  $\alpha\text{-FeNiCrAl}$  的晶格常数 ( $0.287\ \text{nm}$ ) 极为接近, 因此 2 者的衍射峰基本重合, 但在衍射角  $2\theta=30.78^\circ$  处出现了  $\text{NiAl}$  相较弱的 (100) 晶面超结构衍射峰, 证明合金中有  $\text{NiAl}$  金属间

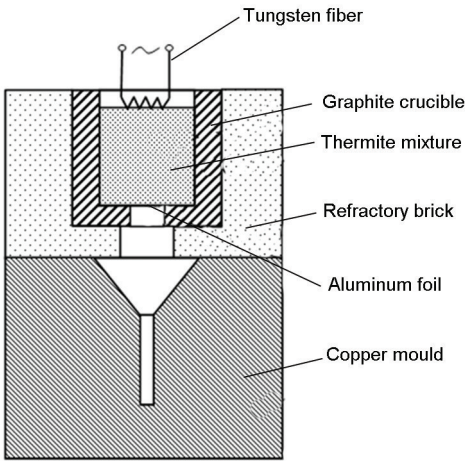


图 1 铝热反应装置示意图  
Fig.1 Schematic of the thermite reaction setup

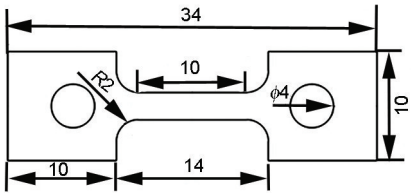


图 2 拉伸试样示意图  
Fig.2 Sketch of tensile sample (unit: mm)

化合物存在. 图 5 为铁基 ODS 合金样品的 SEM 像. 未添加凝胶制备的样品的组织, 晶粒由较完整的灰色晶界相包围(图 5a); 晶粒内存在灰色和黑色 2 相, 颗粒状黑色相尺寸约为  $10\ \text{nm}$  (图 5b). 结合 XRD 谱判断, 黑色相是  $\text{NiAl}$  金属间化合物. 添加  $0.87\%\text{TiO}_2$  凝胶后, 晶间和晶内呈现不同的组织形貌(图 5c 和 d), 晶间存在黑色的颗粒状增强相, 晶内为板条状组织. 晶内区域由板条状  $\text{NiAl}$  增强相和  $\alpha\text{-FeNiCrAl}$  基体组成编织状结构. 这种编织状组织与典型  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$  调幅分解组织非常类似, 初步判断是凝固过程中的液态调幅分解形成的<sup>[12]</sup>. 添加



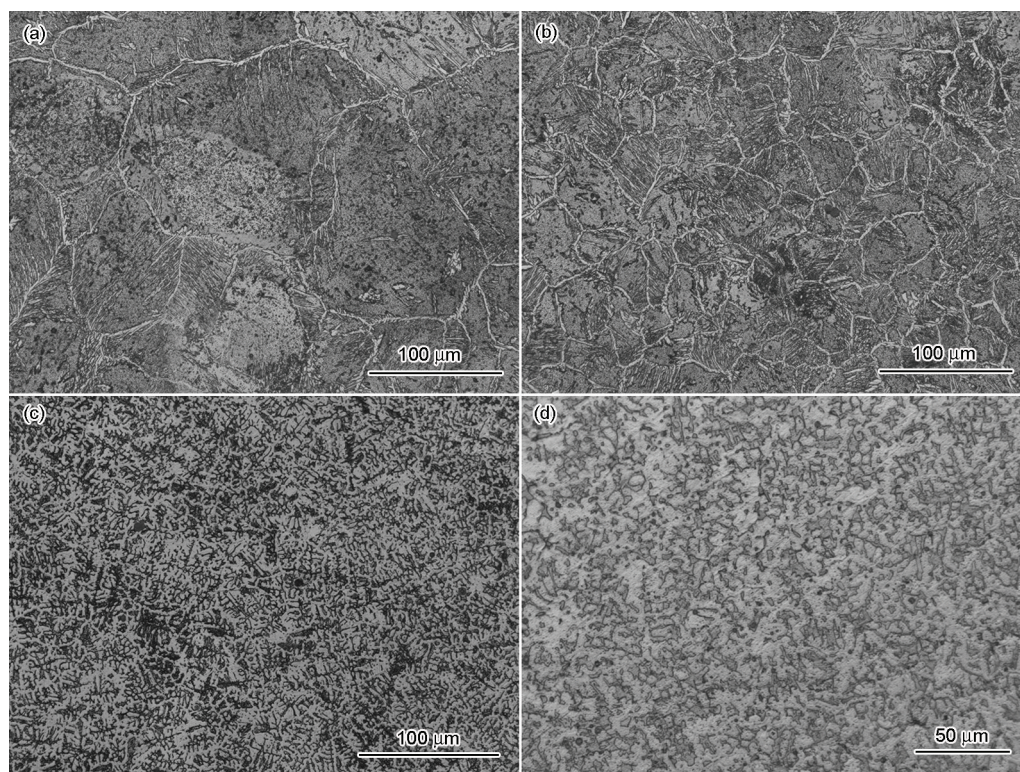


图3 添加不同TiO<sub>2</sub>凝胶含量的铝热合成铁基氧化物弥散强化(ODS)合金的OM像

Fig.3 OM images of Fe-based oxide dispersion strengthened (ODS) alloy synthesized by thermite reaction process with TiO<sub>2</sub> xerogel contents of 0 (a), 0.87% (b), 1.24% (c) and 1.98% (d)

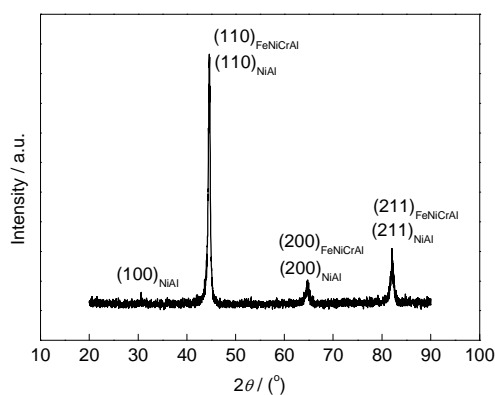


图4 TiO<sub>2</sub>凝胶添加量为0.87%时铝热合成铁基ODS合金的XRD谱

Fig.4 XRD spectrum of Fe-based ODS alloys synthesized by thermite reaction process with addition of 0.87% TiO<sub>2</sub> xerogel

1.24%TiO<sub>2</sub>凝胶时,合金的显微组织发生了很大变化,由等轴晶变为细小的枝晶(图5e和f)。枝晶间存在颗粒状的相,枝晶内组织非常细小,编织状的组织已经不再明显。添加1.98%TiO<sub>2</sub>凝胶时(图5g和h),枝晶变得更细,枝晶间区域变小、变窄。

图6是添加0.87%TiO<sub>2</sub>凝胶制备铁基ODS合金样品的TEM像和衍射谱。由图6a可见,α-FeNiCrAl

和NiAl 2相相间分布,呈板条状组织。宽度较窄的一相平行连续分布,不同方向的板条互为直角,并且互相连接。由图6b所示的选区电子衍射谱(图6a中区域1)可知,该板条相由NiAl金属间化合物和α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2相组成。板条状增强相的宽度大约为50 nm,长度在200~500 nm之间,增强相上均匀分布着黑色的α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,直径约为10 nm,其形成与TiO<sub>2</sub>凝胶的加入有关。图6c为基体(图6a中区域2)的选区电子衍射谱。由图可见,基体为bcc结构的铁素体α-FeNiCrAl。TiO<sub>2</sub>凝胶在空间上的形态为由-O-Ti-O-组成的三维网状结构。凝胶表面吸附着-OH, -O-COCH<sub>3</sub>, -O-C<sub>4</sub>-O<sub>9</sub>等原子团<sup>[13,14]</sup>。当反应温度达到300℃左右时,-OH等原子团离开凝胶表面,化学键断裂最终碳化。与此同时,-O-Ti-O-三维网状结构断裂,O与C原子结合,形成-C-O-Ti-O-C-纳米结构。随着温度继续升高,中间氧化产物中的C原子燃烧挥发,Al取代了Ti,最终形成-O-Al-O-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)纳米粒子。纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒因为与NiAl相之间较低的界面能<sup>[15-20]</sup>,优先与NiAl相结合。图6d为枝晶间区域的明场像,枝晶间存在块状颗粒相,尺寸约为50 nm。图6e为块状相和周围基体的选区电子衍射谱,块状相仍为bcc结构的NiAl相,基体仍为bcc结构的铁



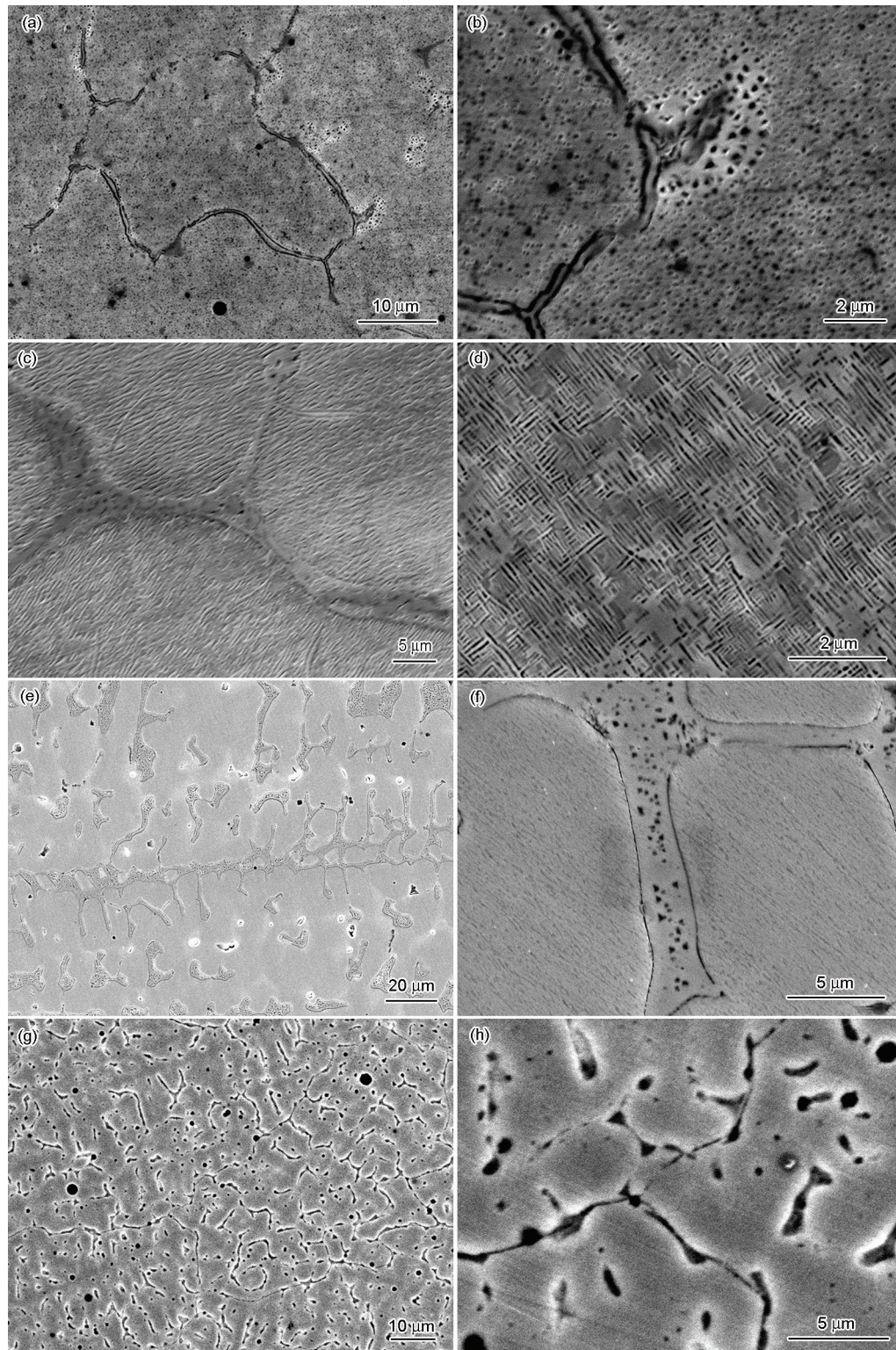


图5 添加不同  $\text{TiO}_2$  凝胶含量的铝热合成铁基 ODS 合金的 SEM 像

**Fig.5** SEM images of Fe-based ODS alloys synthesized by thermite reaction process with addition of 0 (a, b), 0.87% (c, d), 1.24% (e, f) and 1.98% (g, h)  $\text{TiO}_2$  xerogel at low (a, c, e, g) and high (b, d, f, h) magnification

素体  $\alpha\text{-FeNiCrAl}$ .

## 2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的形成与运动行为

$\text{Al}_2\text{O}_3$  熔点为  $2045^\circ\text{C}$ , 在高温熔体中最先形成,

纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒只有在液相的熔体中才能移动, 这也间接证明,  $\text{NiAl}$  金属间化合物不是析出相, 在高温熔体中存在  $\text{Ni}$  和  $\text{Al}$  元素富集区, 与之相邻的是  $\text{Fe}$ ,



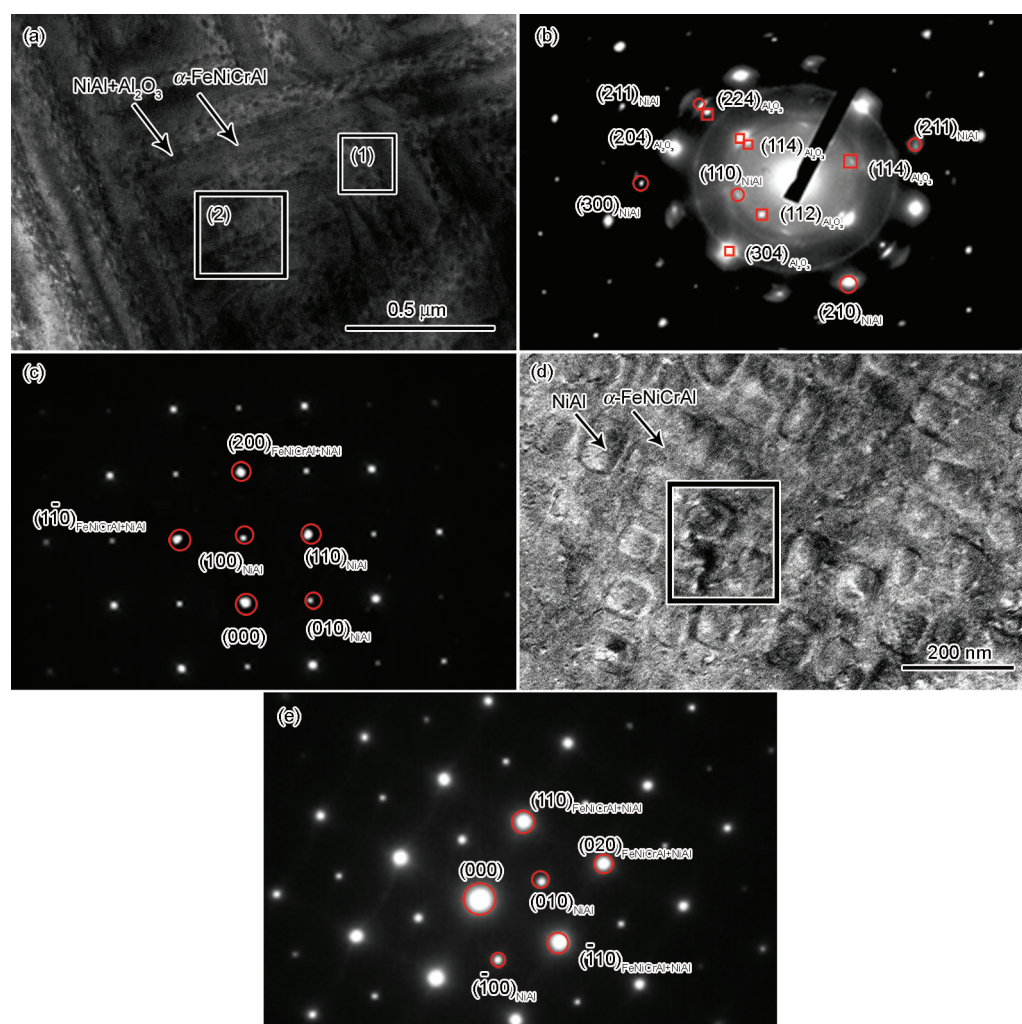


图 6  $\text{TiO}_2$ 凝胶添加量为 0.87% 时铝热合成铁基 ODS 合金的 TEM 像和选区电子衍射谱

**Fig.6** TEM images (a, d) and SAED patterns (b, c, e) of Fe-based ODS alloy synthesized by thermite reaction process with addition of 0.87%  $\text{TiO}_2$  xerogel in dendrite (a, b), base (c) and interdendritic (d, e) regions (Figs.6b, c and e correspond to the SAED patterns of rectangle areas 1, 2 in Fig.6a and rectangle area in Fig.6d, respectively)

Cr 元素富集区, 也就是发生了液相调幅分解. 由于纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒与 Ni, Al 元素富集区熔体的界面能较低, 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒与富 Ni, Al 区熔体的结合会使体系的整体自由能降低. TEM 像分析结果已经证明,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子几乎全部分布在板条状的 NiAl 相上.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子在高温熔体中的运动, 主要受到界面能和 Brownian 运动 2 个方面的影响. 在界面能影响下粒子的移动速率  $V$  为<sup>[21-24]</sup>:

$$V = \frac{\Delta\sigma d}{3\eta R} \left( \frac{a_0}{d} \right)^n \quad (1)$$

式中,  $a_0$  为液态金属原子间距,  $\eta$  为粘度,  $d$  为颗粒与界面间的距离,  $\Delta\sigma$  为界面能,  $R$  为颗粒半径,  $n$  为指数. 其中  $\Delta\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.38 \text{ J/m}^{2[18]}$ ,  $\Delta\sigma_{\text{Fe}} = 1.80 \text{ J/m}^{2[19]}$ ,  $\Delta\sigma_{\text{NiAl}} = 1.40 \text{ J/m}^{2[20]}$ . 由于  $a_0 = 0.344 \text{ nm}$ ,  $\eta = 6 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}^{[25]}$ ,

$R = 5 \text{ nm}$ ,  $n = 4^{[23]}$ , 在距离 NiAl 相熔体最远的 50 nm 处,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒的移动速率  $V_{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiAl}} = 250 \text{ nm/s}$ , 相距 5 和 10 nm 处的移动速率分别 24.9 和 3.12 mm/s. 即当仅受到界面能的影响时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子移向 NiAl 相, 并且越靠近 NiAl 相移动速度越快.

Brownian 运动对悬浮在高温熔体中的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子也有很大的影响. 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒悬浮在熔体中时, 会受到熔体中来自不同方向的原子或原子团的撞击, 由于纳米粒子的尺寸很小, 受到的撞击在各个瞬间不能抵消, 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不停改变运动的速度和方向, 因而产生了 Brownian 运动. 由 Langevin 理论<sup>[26]</sup>可知, 流体中的纳米颗粒在任意方向上的 Brownian 运动的平均距离  $S$  为:

$$S^2 = 2Dt \quad (2)$$



$$D = \frac{K_B T}{3\pi\eta l} \quad (3)$$

式中,  $D$  为颗粒扩散系数,  $t$  为时间,  $l$  为颗粒直径,  $K_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , 为 Boltzmann 常数,  $T$  为热力学温度. 当温度为 2000 K 时, 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒在 Brownian 运动的影响下移动 50 nm 所需的时间为  $2.56 \times 10^{-5} \text{ s}$ , 也就是说在熔体中  $10^{-5} \text{ s}$  的时间内纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒就可从富 Fe, Cr 的区域运动到富 Ni, Al 的区域. 由于界面能的作用, 与富 Ni, Al 区域结合的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒移出该区域的概率比进入该区域的概率小很多. 随着凝固过程的进行, 最终形成纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒与  $\text{NiAl}$  相结合的板条组织, 整体呈编织状.

### 2.3 复合材料的力学性能

图 7 和 8 为铁基 ODS 合金的拉伸曲线和拉伸强度以及延伸率随着铝热剂中  $\text{TiO}_2$  凝胶含量变化的曲线. 与无纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强相的  $\text{FeNiCrAl-NiAl}$  相比, 有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子强化的铁基 ODS 合金的拉伸强度和断裂强度明显提高. 添加 0.87% 和 1.24%  $\text{TiO}_2$  凝胶制备的铁基 ODS 合金比无凝胶添加制备的铁基 ODS 合金的拉伸强度分别提高 1.5 和 1.8 倍, 添加量为 1.24% 时, 抗拉强度达到 849 MPa, 延伸率也达到了 13%. 当  $\text{TiO}_2$  凝胶的添加含量为 1.98% 时, 合金的拉伸强度略有降低, 为 720 MPa, 延伸率也略有下降.

图 9 为不同  $\text{TiO}_2$  凝胶添加量时铁基 ODS 合金的拉伸断口形貌. 无凝胶的  $\text{FeNiCrAl-NiAl}$  复合材料的断口形貌为典型的脆性断口(图 9a), 在断面上可以观察到明显的河流花样和球形的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物颗粒. 拉伸时, 这些大颗粒的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物成为裂纹源, 这是造成复合材料拉伸强度降低的主要原因. 添加  $\text{TiO}_2$  凝胶后,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒逐渐增多, 断口的形貌逐渐变为塑性断裂特征. 添加 0.87%  $\text{TiO}_2$  凝胶时(图 9b), 断口上既有等轴韧窝区域也有解理断裂区域. 添加 1.24%  $\text{TiO}_2$  凝胶时(图 9c), 断口全部呈现为大小均匀的韧窝, 没有发现脆性断裂的部分. 晶粒细化可能是强度和塑性增加的主要原因. 结合图 3b 和 c 的 OM 像可知, 当添加 1.24%  $\text{TiO}_2$  凝胶时, 合金的组织进一步细化, 得到非常细小的树枝晶. 组织细化可能与合金在凝固过程中纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为  $\text{NiAl}$  相提供了大量的形核质点有关. 另外, 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒弥散分布于  $\text{NiAl}$  相上, 能有效阻碍位错运动, 也有强化合金的作用. 添加 1.98%  $\text{TiO}_2$  凝胶的试样的断口部分为韧性断口(图 9d), 铝热剂中凝胶含量增

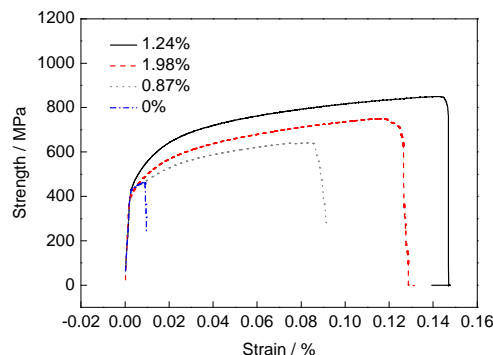


图 7 不同  $\text{TiO}_2$  凝胶含量铝热合成铁基 ODS 合金的应力-应变曲线

Fig.7 Stress-strain curves for Fe-based ODS alloys synthesized by thermite reaction process with different contents of  $\text{TiO}_2$  xerogel addition

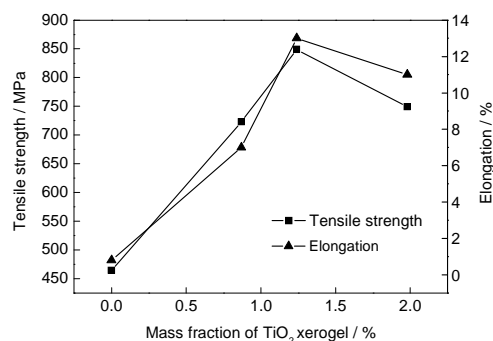


图 8  $\text{TiO}_2$  凝胶含量对铝热合成铁基 ODS 合金拉伸强度和断后伸长率的影响

Fig.8 Effect of different contents of  $\text{TiO}_2$  xerogel on tensile strength and elongation for Fe-based ODS alloys synthesized by thermite reaction process

多后, 反应过程中放出的气体量增多, 铸造出来的样品中会产生细小的缩孔, 这些缩孔使材料的力学性能下降.

一般情况下, 大部分金属材料的延伸率会随着第二相粒子含量的增加而减小, 这是由于常规的第二相粒子颗粒为微米级, 当受到外加载荷时, 载荷通过复合材料界面传递到颗粒上, 使残余应力集中在第二相颗粒上, 很容易形成孔洞和裂纹<sup>[27]</sup>. 本工作采用铝热法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiAl}$  共同强化的铁基 ODS 合金的力学性能随  $\text{TiO}_2$  凝胶含量的增多而提高的主要原因为: (1) 铝热剂中添加  $\text{TiO}_2$  凝胶后生成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子, 这些纳米粒子使得合成材料的晶粒变细, 同时提高了复合材料的强度和韧性; (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子的直径为 10 nm 左右, 且全部与  $\text{NiAl}$  结合, 也提高了  $\text{NiAl}$  增强相的强度, 使复合材料的强度提高.

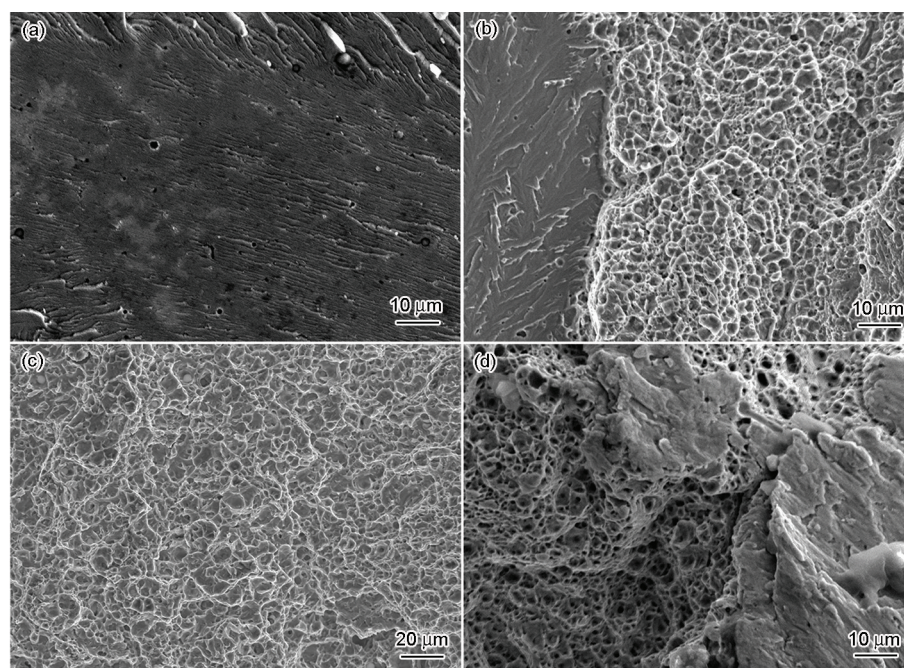


图9 添加不同TiO<sub>2</sub>凝胶含量的铝热合成铁基ODS合金的拉伸断口的SEM像

Fig.9 SEM images of fractographs of Fe-based ODS alloys synthesized by themite reaction process with addition of 0 (a), 0.87% (b), 1.24% (c) and 1.98% (d) TiO<sub>2</sub> xerogel

### 3 结论

(1) 通过铝热合成法制备了以bcc结构的铁素体为基体, NiAl和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共同强化的铁基氧化物弥散强化(ODS)合金。

(2) 在高温熔体中, 纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的运动受Brownian运动和界面能共同影响, 由于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粒子与NiAl的界面能比与 $\alpha$ -Fe的界面能低, 因此Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粒子与NiAl相结合。

(3) 铝热剂中添加一定量的TiO<sub>2</sub>凝胶会导致晶粒细化, 复合材料的抗拉强度和延伸率也逐渐增大。当铝热剂中TiO<sub>2</sub>凝胶含量达到1.24%时, 抗拉强度达到最大值849 MPa, 延伸率为13%。

### 参考文献

- [1] Pickering F B. *Int Metall Rev*, 1976; 21: 227
- [2] Taillard R, Pineau A. *Mater Sci Eng*, 1982; A56: 209
- [3] Zhu S M, Tjong S C, Lai J K L. *Acta Mater*, 1997; 46: 2969
- [4] Kimenkov M, Lindau R, Moslang A. *J Nucl Mater*, 2009; 386-388: 557
- [5] Benjamin J S, Volin T E. *Metall Trans*, 1974; 5: 1929
- [6] Gilman P S, Benjamin J S. *Annu Rev Mater Sci*, 1983; 13: 279
- [7] Suryanarayana C. *Mater Manuf Process*, 2007; 22: 1
- [8] Xi W J, Peng R L, Wu W, Li N, Wang S B, Johansson S. *J Mater Sci*, 2012; 47: 3585
- [9] Xi W J, Yin S, Lai H Y. *J Mater Sci*, 2000; 35: 45
- [10] Xi W J, Yin S, Lai H Y. *J Mater Process Technol*, 2003; 137: 1
- [11] Xi W J, Zhou H P, Ma C L, Duan H P, Zhang T. *J Mater Sci*, 2007; 42: 2489
- [12] Zhang K Q, Zhang K F. *Met Technol*, 2006; 8: 870
- [13] Wu W, Xi W J. *Inorg Chem*, 2011; 27: 659
- [14] Shui M, Song Y, Wang Q, Ren Y. *Curr Appl Phys*, 2010; 10: 1360
- [15] Baumli P, Sytchev J, Kaptay G. *J Mater Sci*, 2010; 45: 5177
- [16] Gregory S R. *J Mater Sci*, 2011; 46: 5881
- [17] Triantafyllou G, Angelopoulos G N, Nikolopoulos P. *J Mater Sci*, 2010; 45: 2015
- [18] Nikolopoulos P, Agathopoulos S, Tsoga A. *J Mater Sci*, 1994; 29: 4393
- [19] Sharan A, Cramb A W. *Metall Mater Trans*, 1997; 28B: 465
- [20] Silvain J F, Bihr J C, Douin J. *Composites*, 1998; 29A: 1175
- [21] Körber C, Rau G, Cosman M D, Cravalho E G. *J Cryst Growth*, 1985; 72: 649
- [22] Uhlmann D R, Chalmers B, Jackson K A. *J Appl Phys*, 1964; 35: 2986
- [23] Sen S, Dhindaw B K, Stefanescu D M, Catalina A, Curreri P A. *J Crystal Growth*, 1997; 173: 574
- [24] Kaptay G. *Mater Sci Forum*, 1996; 467: 215
- [25] Washizu T, Nagasaka T, Hino M. *Mater Trans*, 2001; 42: 471
- [26] Chen Z Q, Dai M G. *Colloidal Chemistry*. Beijing: Higher Education Press, 1985: 38  
(陈宗淇, 戴闽光. 胶体化学. 北京: 高等教育出版社, 1985: 38)
- [27] Yin S. *Combustion Synthesis*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 32  
(殷声. 燃烧合成. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 32)

(责任编辑:罗艳芬)